

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1961

## СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

## XI. О ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИ(ГАЛОИДОФЕНИЛЕН)ЭТИЛОВ

*B. B. Кориак, Л. С. Федорова, Г. С. Колесников*

В предыдущих сообщениях [1–3] были приведены данные о закономерностях поликонденсации фтор-, хлор- и бромбензолов с дихлорэтаном, протекающей в присутствии хлористого алюминия. Было установлено также химическое строение получающихся при этом полимерных и низкомолекулярных продуктов, а в случае поли(хлорфенилен)этила предпринято изучение его химической деструкции под действием хлорбензола и бензола.

Продолжая изучение химических свойств поли(галоидофенилен)этилов, мы исследовали деструкцию поли(фторфенилен)этила фторбензолом, а также на примере поли(хлорфенилен)этила изучили способность поли(галоидофенилен)этила к гидрированию и к замещению атома галоида на гидроксильную и аминогруппы.

**Деструкция поли(фторфенилен)этила фторбензолом в присутствии хлористого алюминия.** Изучение деструкции поли(хлорфенилен)этила хлорбензолом и бензолом показало, что в процессе деструкции происходит уменьшение молекулярного веса исходного полимера и выделение низкомолекулярного продукта [3]. Нам казалось интересным выяснить закономерности процесса деструкции и другого поли(галоидофенилен)этила, а именно поли(фторфенилен)этила фторбензолом, поскольку реакция деструкции образующегося высокомолекулярного соединения при действии низкомолекулярного продукта реакции или одного из исходных веществ возможна в процессе поликонденсации фторбензола с дихлорэтаном. Эти реакции обусловливают обратимый характер поликонденсационного процесса.

Таблица 1

## Деструкция поли(фторфенилен)этила фторбензолом

Весовое соотношение фторбензол : поли(фторфенилен) этил	Получено, % от исходного		Молекулярный вес полимера
	низкомолекулярных продуктов реакции	поли(фторфенилен)этила	
0	—	100	3810
1	7,0	71,0	2980
2	15,0	69,0	2544
3	16,0	64,0	2200
5	19,0	61,0	1730
6	22,0	57,5	1590

С целью выяснения влияния концентрации фторбензола на процесс деструкции была проведена серия опытов, в которых соотношение хлористый алюминий : поли(фторфенилен)этил, равное 1 : 4 (по весу), температура (100°) и продолжительность реакции (4 часа) были постоянными, а соотношение фторбензол : поли(фторфенилен)этил изменялось. Молекулярный вес исходного поли(фторфенилен)этила был равен 3810. Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, увеличение содержания фторбензола в реакционной смеси приводит к уменьшению выхода высокомолекулярного продукта реакции и резкому снижению его молекулярного веса. Так, при равновесовом отношении поли(фторфенилен)этила и фторбензола выход полимера составляет уже  $\sim 70\%$ , а его молекулярный вес снижается с 3810 до 2980. Дальнейшее увеличение содержания в реакционной смеси фторбензола хотя и вызывает уменьшение молекулярного веса поли-

Таблица 2

## Деструкция поли(фторфенилен)этила фторбензолом

Весовое соотношение хлористый алюминий: поли(фторфенилен)этил	Выход, % от исходного		Молекулярный вес полимера
	низкомолекулярных продуктов реакции	поли(фторфенилен)этила	
0,00	—	100	3250
0,063	—	76,0	2440
0,125	4,5	67,0	2190
0,250	7,0	56,0	1680
0,375	11,0	50,0	1360
0,500	25,0	45,0	1360

мера, но не в такой сильной степени. Выход низкомолекулярных продуктов реакции (т. кип. 80—130°/2—4 мм) при увеличении в реакционной смеси деструктирующего агента возрастает.

Для выяснения влияния концентрации хлористого алюминия на процесс деструкции нами была проведена серия опытов, в которых соотношение фторбензол : поли(фторфенилен)этил, равное 5 : 1 (по весу), температура реакции (100°) и продолжительность реакции (4 часа) были постоянными, а соотношение хлористый алюминий : поли(фторфенилен)этил изменилось. Результаты этих опытов приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, при увеличении содержания в реакционной смеси хлористого алюминия выход поли(фторфенилен)этила резко снижается, так же как и его молекулярный вес; в то же время выход низкомолекулярных продуктов реакции возрастает.

Ранее одним из нас было показано, что деструкция полиэфиров спиртами сопровождается уменьшением вязкости полимера (вначале быстрым

Таблица 3

Деструкция поли(фторфенилен)этила фторбензолом  
(Молекулярный вес исходного полимера 3250)

Продолжительность реакции, часы	Получено, % от теории		Молекулярный вес полимера
	низкомолекулярных продуктов реакции	поли(фторфенилен)этила	
1	—	78,0	2440
2	—	73,0	2090
3	18,0	72,0	1850
4	24,0	65,0	1680
6	28,0	62,0	1250

и под конец медленным) до некоторого постоянного значения, соответствующего равновесию [4]. Нам представлялось интересным выяснить, какое влияние продолжительность реакции будет оказывать на деструкцию поли(фторфенилен)этила фторбензолом. С этой целью были поставлены опыты, в которых соотношение фторбензол : поли(фторфенилен)этил, равное 5 : 1 (по весу), концентрация хлористого алюминия (2,5% от веса взятого полимера) и температура реакции (100°) были постоянными, а

продолжительность реакции изменялась. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, с увеличением продолжительности реакции выход и молекулярный вес высокомолекулярного продукта реакции снижаются. Так, через 4 час. молекулярный вес полимера уменьшается в два раза, а выход полимера понижается до 65 %. Образования низкомолекулярных продуктов реакции за первые 2 часа протекания процесса не наблюдалось, хотя молекулярный вес полимера за это время уже значительно понизился. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводило к образованию дифтордифенилэтана, выход которого с увеличением продолжительности реакции возрастал и через 6 час. достигал уже 28 % от веса исходного полимера.

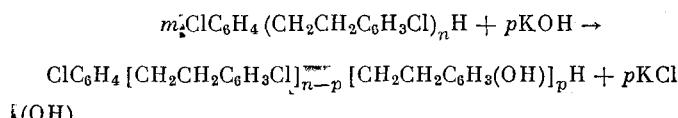
Обобщая приведенные данные о взаимодействии поли(фторфенилен)этила с фторбензолом в присутствии хлористого алюминия, можно сделать заключение, что фторбензол вызывает деструкцию полимера, на глубину которой оказывают влияние такие факторы, как соотношение исходных веществ, концентрация катализатора и продолжительность процесса деструкции.

Следовательно, в процессе поликонденсации дихлорэтана с фторбензолом фторбензол участвует не только в синтезе полимерной цепи, но играет роль и деструктирующего агента.

**Гидролиз поли(хлорфенилен)этила.** Для выяснения подвижности атома хлора, находящегося в ароматическом ядре поли(хлорфенилен)этила, мы попытались осуществить замену хлора гидроксильной группой. Если бы это удалось, то можно было бы получить высокомолекулярный продукт, растворимый в щелочи и способный к взаимодействию с формальдегидом или уротропином. Нагревание поли(хлорфенилен)этила с большим количеством воды (весовое отношение вода: поли(хлорфенилен)этил = 10 : 1) в автоклаве при 300° в течение 4 час. не привело к гидролизу поли(хлорфенилен)этила и вода сохранила нейтральную реакцию. Из этого можно заключить, что подвижность хлора в поли(хлорфенилен)этиле весьма мала.

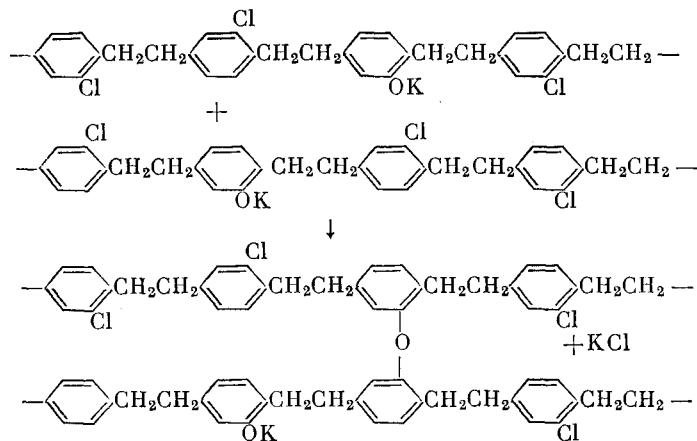
При нагревании поли(хлорфенилен)этила с избытком 5 %-ного водного раствора едкого кали наблюдалось образование продукта, растворимого в щелочи и содержащего хлора значительно меньше, чем исходный поли(хлорфенилен)этил. Так, продукт гидролиза поли(хлорфенилен)этила, полученный при избытке щелочи и в ней растворимый, содержал в своем составе всего лишь 7,75 % хлора вместо 25,59 % в исходном продукте.

Однако выход продукта гидролиза был незначительным и составлял всего лишь 5 % от веса исходного поли(хлорфенилен)этила. Гидролиз поли(хлорфенилен)этила при избытке щелочи происходит, по-видимому, следующим образом:



Нами был осуществлен также гидролиз поли(хлорфенилен)этила при недостатке щелочи (соотношение 5 %-ный раствор едкого кали : поли(хлорфенилен)этил = 6,67:1), в результате чего был получен неплавкий трехмерный продукт, нерастворимый в бензole и щелочи. По-видимому, образование трехмерных продуктов при гидролизе поли(хлорфенилен)этила щелочью происходит в результате взаимодействия образовавшихся в процессе омыления гидроксильных групп, в которых водород замещен калием, с атомами хлора, сохранившимися в молекулах поли(хлорфенилен)-

этила по следующей схеме:



Из литературных данных известно, что при промышленном получении фенола действием водных растворов щелочи на хлорбензол при повышенных температурах и давлениях всегда частично образуется дифенилоксид за счет взаимодействия неизменившегося хлорбензола с фенолятом [5]. Вполне вероятно, что при действии щелочи на поли(хлорфенилен)этил протекают подобные реакции и происходит спшивание линейных молекул кислородными мостиками. Таким образом, характер получающихся продуктов зависит от количества щелочи, взятой для проведения реакции.

**Аммонолиз поли(хлорфенилен)этила.** Нами было исследовано также действие на поли(хлорфенилен)этил водных растворов аммиака. Попытки замены атома хлора на аминогруппу в поли(хлорфенилен)этиле нагреванием его с 20%-ным водным раствором аммиака при 250—300° в течение 8—10 час. в присутствии сернокислой меди в качестве катализатора и без катализатора не увенчались успехом и азотсодержащих продуктов получено не было. При действии на поли(хлорфенилен)этил водных растворов аммиака при температурах до 300° деструкции полимера не наблюдалось. Так, поли(хлорфенилен)этил до нагревания с аммиаком имел молекулярный вес равный 2590, а после нагревания — 2570.

При нагревании 4,4'-дихлорфенилэтана с 20%-ным раствором аммиака при 300° в присутствии сернокислой меди удалось получить 1,5% азотсодержащего продукта. На основании данных его элементарного анализа можно полагать, что в 4,4'-дихлордифенилэтане при данных условиях реакции только один атом хлора замещается на аминогруппу.

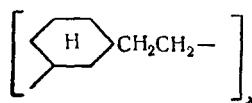
Из приведенных данных можно заключить, что поли(хлорфенилен)этил устойчив к действию водных растворов аммиака.

**Гидрирование поли(хлорфенилен)этила.** Известно, что при действии водорода на ароматические углеводороды в присутствии определенных катализаторов образуются циклопарафины. Мы попытались выяснить, способен ли поли(хлорфенилен)этил гидрироваться в присутствии никелевого катализатора (никеля Ренея) и не происходит ли при этом деструкции полимера, приводящей к образованию низкомолекулярного продукта.

Гидрирование поли(хлорфенилен)этила было проведено нами в растворе в бензоле. Катализатор был приготовлен выщелачиванием сплава никеля с алюминием по известной методике [6].

Продукт, образующийся в результате гидрирования поли(хлорфенилен)этила, представляет собой высокомолекулярное соединение, приблизительно того же молекулярного веса (2190), что и исходный поли(хлорфенилен)этил (молекулярный вес 2760). Данные элементарного анализа продукта гидрирования поли(хлорфенилен)этила показали, что в резуль-

тате гидрирования поли(хлорфенилен)этила образуется поли(циклогексилен)этил



т. е. гидрирование сопровождается заменой хлора на водород и превращением ароматических звеньев полимера в циклоалифатические. По внешнему виду поли(циклогексилен)этил представляет собой густую, вязкую прозрачную жидкость слегка желтоватой окраски, в противоположность поли(хлорфенилен)этилу, окрашенному в зеленовато-коричневый цвет.

### Экспериментальная часть

**Деструкция** поли(фторфенилен)этила фторбензолом. Методика проведения опытов была такая же, как и ранее [3]. Молекулярный вес полимера определяли вискосиметрическим методом (в бензole). При проведении деструкции поли(фторфенилен)этила фторбензолом в качестве основного низкомолекулярного продукта был выделен 4,4'-дифтордифенилэтан.

**Гидролиз** поли(хлорфенилен)этила проводят в стальном вращающемся автоклаве емкостью 1 л. 1). 20 г поли(хлорфенилен)этила и 200 мл воды нагревают в автоклаве в течение 4 час. при 300° (давление 85 atm). После охлаждения воду отделяют от полимерной части, которую растворяют в бензole. Отделенная от поли(хлорфенилен)этила вода показала нейтральную реакцию. Высокомолекулярных продуктов, растворимых в щелочи, обнаружено не было. Выделено 18,5 г неизмененного поли(хлорфенилен)этила.

Элементарный анализ полимера после гидролиза:

Найдено, %: С 70,28; 70,39 Н 5,31; 5,28  
С<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Cl. Вычислено, %: С 69,32; Н 5,09.

2) 20 г поли(хлорфенилен)этила и 200 мл 5%-ного раствора едкого кали нагревают в автоклаве 3 часа при 300° (давление 75 atm). Щелочной раствор отделяют от нерастворимого продукта реакции и после подкисления его соляной кислотой получают 1 г твердого продукта. Продукт, нерастворимый в щелочи, растворяют в бензole, промывают водой, сушат хлористым кальцием и отгоняют бензол. Остаток (9,2 г) представляет собой исходный поли(хлорфенилен)этил.

Анализ продукта гидролиза, растворимого в щелочи:

Найдено, %: Cl 7,74; 7,75.

Анализ продукта гидролиза, нерастворимого в щелочи:

Найдено, %: С 70,33; 70,13; Н 5,05; 5,21.  
С<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Cl. Вычислено, %: С 69,32; Н 5,09.

Анализ исходного поли(хлорфенилен)этила:

Найдено, %: С 69,71; 69,66; Н 5,04; 5,06,  
С<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Cl. Вычислено, %: С 69,32; Н 5,09.

**Аммонолиз** 4,4'-дихлордифенилэтана. 10 г 4,4'-дихлордифенилэтана, 0,3 г сернокислой меди и 250 мл 20%-ного раствора аммиака загружают в автоклав емкостью 0,5 л и нагревают в течение 8—10 час. при 300°. После окончания реакции реакционную смесь растворяют в бензole и экстрагируют 5%-ным раствором соляной кислоты. Полученные амины осаждают раствором щелочи и сушат.

Анализ полученного продукта:

Найдено, %: Cl 10,88; 10,80.  
С<sub>14</sub>H<sub>14</sub> NCl. Вычислено, %: Cl 15,2.

**Гидрирование** поли(хлорфенилен)этила. 50 г поли(хлорфенилен)этила, растворенного в 100 мл бензола, и 5 г никеля Ренея вносят в автоклав и гидрируют водородом под давлением (начальное давление 100—120 atm) при 180—200° в течение 20 час. По окончании гидрирования реакционную смесь фильтруют, отгоняют циклогексан, а остаток нагревают до 250—300° при 3—5 мм и выдерживают при этой температуре в течение 20—30 мин. Низкомолекулярных продуктов реакции выделено не было.

Найдено, %: С 91,06; 90,84; Н 8,79; 9,09.  
С<sub>8</sub>H<sub>12</sub>. Вычислено, %: С 88,9; Н 11,1.

Анализ исходного поли(хлорфенилен)этила:

Найдено %: С 69,71; 69,66; Н 5,04; 5,06.

## Выводы

1. Исследованы основные закономерности деструкции поли(фторфенилена)этила фторбензолом в присутствии хлористого алюминия.
2. Найдено, что поли(хлорфенилен)этил в присутствии водных растворов щелочи может обменивать хлор на гидроксильную группу.
3. Показано, что поли(хлорфенилен)этил не деструктируется водными растворами аммиака и не обменивает атом хлора на аминогруппу.
4. Установлено, что гидрирование поли(хлорфенилен)этила в присутствии скелетного никелевого катализатора приводит к образованию поликлогексиленэтила и не сопровождается деструкцией.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 XII 1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1955, 359.
2. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1958, 53.
3. Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, 144.
4. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1951, 753.
5. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 1955, стр. 363.
6. Синтез органических препаратов. Сб. III, Изд. ин. лит., 1952, стр. 338.

## SYNTHESIS OF POLYARYLENEALKYLS. XI. CHEMICAL PROPERTIES OF POLY(HALOPHENYLENE)ETHYLS

*V. V. Korshak, L. S. Fedorova, H. S. Kolesnikov*

### Summary

The basic regularities in the degradation of poly(fluorophenylene)ethyl by fluorobenzene in the presence of aluminium chloride have been investigated. It has been found that in the presence of aqueous alkaline solutions poly(chlorophenylene)-ethyl may exchange chlorine for a hydroxyl group. Poly(chlorophenylene)ethyl has been found not to degrade in the presence of aqueous ammonium solutions, nor to exchange chlorine for an amino group. It has been shown that hydrogenation of this polymer in the presence of Raney nickel leads to the formation of polycyclohexylene-ethyl and is not accompanied by degradation.